

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-105917

(43)Date of publication of application : 16.05.1987

(51)Int.Cl.

C01B 33/28
B01J 29/04
C07C 1/20
C07C 11/02

(21)Application number : 60-245435

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 01.11.1985

(72)Inventor : KAWAMURA YOSHINARI
KONO YASUO
OKADO HIDEO
SHIN SHIGEMITSU
TAKATANI HARUO

(54) ALKALINE EARTH METAL-CONTAINING ALUMINOBOROSILICATE, PRODUCTION THEREOF AND PRODUCTION OF LOWER OLEFIN USING SAID ALUMINOBOROSILICATE AS CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the titled novel catalyst, capable of efficiently producing a lower olefin and having a specific X-ray diffraction pattern, by adding a boron source and alkaline earth metal source to a silica source, alumina source and alkali metal source to give a specific composition, and subjecting the mixture to hydrothermal reaction.

CONSTITUTION: Raw materials are mixed so as to satisfy composition of 12W3,000 molar ratio (SiO₂/Al₂O₃), 1W1,000 molar ratio (SiO₂/B₂O₃), 0.02W10 molar ratio (OH⁻/SiO₂), 1W2,000 molar ratio (H₂O/SiO₂), 0.01W3 molar ratio (terapropylammonium/SiO₂) and 0.03W300 atomic ratio (alkaline earth metal/Al). The resultant mixture is then stirred while heating at about 80W300° C for about 1W200hr and subjected to hydrothermal reaction to produce the aimed alkaline earth metal-containing aluminoborosilicate, having the composition expressed by the formula (M1 is alkali metal and/or hydrogen atom; M2 is alkaline earth metal; a is 0W2; b is 0.1W100; c is 12W3,000; n is 0W30) and having an X-ray diffraction pattern shown in the table.

2θ (°)	Intensity
11.1	100
11.3	100
11.5	100
11.7	100
11.9	100
12.1	100
12.3	100
12.5	100
12.7	100
12.9	100
13.1	100
13.3	100
13.5	100
13.7	100
13.9	100
14.1	100
14.3	100
14.5	100
14.7	100
14.9	100
15.1	100
15.3	100
15.5	100
15.7	100
15.9	100
16.1	100
16.3	100
16.5	100
16.7	100
16.9	100
17.1	100
17.3	100
17.5	100
17.7	100
17.9	100
18.1	100
18.3	100
18.5	100
18.7	100
18.9	100
19.1	100
19.3	100
19.5	100
19.7	100
19.9	100
20.1	100
20.3	100
20.5	100
20.7	100
20.9	100
21.1	100
21.3	100
21.5	100
21.7	100
21.9	100
22.1	100
22.3	100
22.5	100
22.7	100
22.9	100
23.1	100
23.3	100
23.5	100
23.7	100
23.9	100
24.1	100
24.3	100
24.5	100
24.7	100
24.9	100
25.1	100
25.3	100
25.5	100
25.7	100
25.9	100
26.1	100
26.3	100
26.5	100
26.7	100
26.9	100
27.1	100
27.3	100
27.5	100
27.7	100
27.9	100
28.1	100
28.3	100
28.5	100
28.7	100
28.9	100
29.1	100
29.3	100
29.5	100
29.7	100
29.9	100
30.1	100
30.3	100
30.5	100
30.7	100
30.9	100
31.1	100
31.3	100
31.5	100
31.7	100
31.9	100
32.1	100
32.3	100
32.5	100
32.7	100
32.9	100
33.1	100
33.3	100
33.5	100
33.7	100
33.9	100
34.1	100
34.3	100
34.5	100
34.7	100
34.9	100
35.1	100
35.3	100
35.5	100
35.7	100
35.9	100
36.1	100
36.3	100
36.5	100
36.7	100
36.9	100
37.1	100
37.3	100
37.5	100
37.7	100
37.9	100
38.1	100
38.3	100
38.5	100
38.7	100
38.9	100
39.1	100
39.3	100
39.5	100
39.7	100
39.9	100
40.1	100
40.3	100
40.5	100
40.7	100
40.9	100
41.1	100
41.3	100
41.5	100
41.7	100
41.9	100
42.1	100
42.3	100
42.5	100
42.7	100
42.9	100
43.1	100
43.3	100
43.5	100
43.7	100
43.9	100
44.1	100
44.3	100
44.5	100
44.7	100
44.9	100
45.1	100
45.3	100
45.5	100
45.7	100
45.9	100
46.1	100
46.3	100
46.5	100
46.7	100
46.9	100
47.1	100
47.3	100
47.5	100
47.7	100
47.9	100
48.1	100
48.3	100
48.5	100
48.7	100
48.9	100
49.1	100
49.3	100
49.5	100
49.7	100
49.9	100
50.1	100
50.3	100
50.5	100
50.7	100
50.9	100
51.1	100
51.3	100
51.5	100
51.7	100
51.9	100
52.1	100
52.3	100
52.5	100
52.7	100
52.9	100
53.1	100
53.3	100
53.5	100
53.7	100
53.9	100
54.1	100
54.3	100
54.5	100
54.7	100
54.9	100
55.1	100
55.3	100
55.5	100
55.7	100
55.9	100
56.1	100
56.3	100
56.5	100
56.7	100
56.9	100
57.1	100
57.3	100
57.5	100
57.7	100
57.9	100
58.1	100
58.3	100
58.5	100
58.7	100
58.9	100
59.1	100
59.3	100
59.5	100
59.7	100
59.9	100
60.1	100
60.3	100
60.5	100
60.7	100
60.9	100
61.1	100
61.3	100
61.5	100
61.7	100
61.9	100
62.1	100
62.3	100
62.5	100
62.7	100
62.9	100
63.1	100
63.3	100
63.5	100
63.7	100
63.9	100
64.1	100
64.3	100
64.5	100
64.7	100
64.9	100
65.1	100
65.3	100
65.5	100
65.7	100
65.9	100
66.1	100
66.3	100
66.5	100
66.7	100
66.9	100
67.1	100
67.3	100
67.5	100
67.7	100
67.9	100
68.1	100
68.3	100
68.5	100
68.7	100
68.9	100
69.1	100
69.3	100
69.5	100
69.7	100
69.9	100
70.1	100
70.3	100
70.5	100
70.7	100
70.9	100
71.1	100
71.3	100
71.5	100
71.7	100
71.9	100
72.1	100
72.3	100

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

【物件名】

刊行物 4

【添付書類】

21  075

刊行物 4

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-105917

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987) 5月16日

C 01 B 33/28

B-6750-4G

B 01 J 29/04

6750-4G

C 07 C 1/20

6692-4H

11/02

6692-4H

審査請求 有 発明の数 3 (全21頁)

⑮ 発明の名称 アルカリ土類金属含有アルミノボロシリケート、その製造方法およびそれを触媒とする低級オレフィンの製造方法

⑯ 特 願 昭60-245435

⑰ 出 願 昭60(1985)11月1日

⑱ 発 明 者 川 村 吉 成 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
 ⑱ 発 明 者 河 野 保 男 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
 ⑱ 発 明 者 岡 戸 秀 夫 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
 ⑱ 発 明 者 新 堂 光 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
 ⑱ 発 明 者 高 谷 晴 生 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内
 ⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長
 ⑳ 指定代理人 工業技術院 化学技術研究所長

明 細 書	格子面間隔 d (Å)	相 対 強 度
1. 発明の名称	6.70 ± 0.10	弱
アルカリ土類金属含有アルミノボロシリケート、その製造方法およびそれを触媒とする低級オレフィンの製造方法	6.35 ± 0.10	"
	5.97 ± 0.10	"
	5.87 ± 0.10	"
	5.58 ± 0.10	"
2. 特許請求の範囲	5.34 ± 0.10	"
(1) 酸化物のモル比で表わした組成が、 $aM_1^2O \cdot bM_2^2O \cdot cAl_2O_3 \cdot dSiO_2 \cdot nH_2O$ (式中、M ¹ はアルカリ金属および/または水素原子、M ² はアルカリ土類金属、aは0~2、bは0.1~100、cは12~3000、nは0~80である。)	5.00 ± 0.10	"
	4.58 ± 0.10	"
	4.34 ± 0.10	"
	4.24 ± 0.10	"
	3.88 ± 0.10	"
	3.84 ± 0.07	強
で表わされ、かつ下記のX線回折パターンを有することを特徴とするアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケート。	3.81 ± 0.07	中
	3.74 ± 0.07	"
	3.70 ± 0.07	"
格子面間隔 d (Å)	3.65 ± 0.07	弱
11.15 ± 0.15	3.45 ± 0.05	"
10.01 ± 0.15	3.42 ± 0.05	"
7.42 ± 0.10	3.30 ± 0.05	"

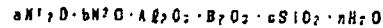
特開昭62-105917 (2)

格子間隔 d (Å)	相対強度
3.24 ± 0.05	弱
3.04 ± 0.05	"
2.97 ± 0.05	"
2.01 ± 0.02	"
1.98 ± 0.02	"

(2) アルカリ土類金属がカルシウムまたはストロンチウムである特許請求の範囲第1項記載のアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケート。

(3) b が $0.1 \sim 10$ であり、かつ c が $10 \sim 1000$ である特許請求の範囲第1項または第2項記載のアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケート。

(4) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が $12 \sim 3000$ 、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ モル比が $1 \sim 1000$ 、 OH^-/SiO_2 モル比が $0.02 \sim 10$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比が $1 \sim 2000$ 、テトラプロピルアンモニウム化合物/ SiO_2 モル比が $0.01 \sim 3$ 、アルカリ土類金属/ Al 原子比が $0.03 \sim 300$ の組成を満足する原料を $80 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度で水熱反応させることを特徴とする、酸化物のモル比で表わした組成が、



(式中、 M^1 はアルカリ金属および/または水素原子、 M^2 はアルカリ土類金属、 a は $0 \sim 2$ 、 b は $0.1 \sim 100$ 、 c は $12 \sim 3000$ 、 d は $0 \sim 30$ である。)

で表わされ、かつ下記のX線回折パターンを有する~~ことを特徴とする~~アルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートの製造方法。

格子間隔 d (Å)	相対強度
11.15 ± 0.15	強
10.01 ± 0.15	中
7.42 ± 0.10	弱
6.70 ± 0.10	"
6.25 ± 0.10	"
5.97 ± 0.10	"
5.67 ± 0.10	"
5.56 ± 0.10	"
5.34 ± 0.10	"
5.00 ± 0.10	"
4.59 ± 0.10	"

格子間隔 d (Å)	相対強度
4.34 ± 0.10	弱
4.24 ± 0.10	"
3.89 ± 0.10	"
3.84 ± 0.07	強
3.81 ± 0.07	中
3.74 ± 0.07	"
3.70 ± 0.07	"
3.65 ± 0.07	弱
3.45 ± 0.05	"
3.42 ± 0.05	"
3.39 ± 0.05	"
3.24 ± 0.05	"
3.04 ± 0.05	"
2.97 ± 0.05	"
2.01 ± 0.02	"
1.98 ± 0.02	"

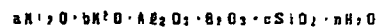
(5) アルカリ土類金属がカルシウムまたはストロンチウムである特許請求の範囲第4項記載の製造方法。

(6) b が $0.1 \sim 10$ であり、かつ c が $10 \sim 1000$ である特許請求の範囲第4項または第5項記載の製造方法。

(7) アルカリ土類金属/ Al 原子比が $0.1 \sim 8$ である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

(8) $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ モル比が $1 \sim 100$ である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

(9) メタノールおよび/またはジメチルエーテルを溶媒中で酸媒と接触させて低級オレフィンを製造するにあたり、前記酸媒として、酸化物のモル比で表わした組成が、



(式中、 M^1 はアルカリ金属および/または水素原子、 M^2 はアルカリ土類金属、 a は $0 \sim 2$ 、 b は $0.1 \sim 100$ 、 c は $12 \sim 3000$ 、 d は $0 \sim 30$ である。)

で表わされ、かつ下記のX線回折パターンを有するアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートを用いることを特徴とする低級オレフィンの製造方法。

特開昭62-105917 (3)

格子間隔 d (Å)	相対強度	格子間隔 d (Å)	相対強度
11.15 \pm 0.15	強	3.45 \pm 0.05	弱
10.01 \pm 0.15	中	3.42 \pm 0.05	"
7.42 \pm 0.10	弱	3.30 \pm 0.05	"
6.70 \pm 0.10	"	3.24 \pm 0.05	"
6.35 \pm 0.10	"	3.04 \pm 0.05	"
5.97 \pm 0.10	"	2.97 \pm 0.05	"
5.87 \pm 0.10	"	2.81 \pm 0.02	"
5.58 \pm 0.10	"	1.88 \pm 0.02	"
5.34 \pm 0.10	"		
5.00 \pm 0.10	"		
4.58 \pm 0.10	"		
4.34 \pm 0.10	"		
4.24 \pm 0.10	"		
3.98 \pm 0.10	"		
3.84 \pm 0.07	強		
3.81 \pm 0.07	中		
3.74 \pm 0.07	"		
3.70 \pm 0.07	"		
3.65 \pm 0.07	弱		

(10) アルカリ土類金属がカルシウムまたはストロンチウムである特許請求の範囲第9項記載の低級オレフィンの製造方法。

(11) b が 0.5 ~ 10 であり、かつ c が 40 ~ 1000 である特許請求の範囲第9項または第10項記載の低級オレフィンの製造方法。

(12) SiO_2/B_2O_3 モル比が 50 ~ 1000 である特許請求の範囲第9項記載の低級オレフィンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は新規なアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケート（以下、単にゼオライトまたはアルミノボロシリケートと記す場合がある）、その製造方法およびそれを触媒とする低級オレフィンの製造方法に関し、詳しくは各種の化学反応用の触媒、特にエチレン、プロピレン等の低級オレフィン製造用の触媒として有効に利用することのできる新規な構造の微結晶ゼオライト、その効率的な製造方法およびこの新規な構造の微結晶ゼオライトを用いて低級オレフィンを効率的に製造する方法に関する。

本発明のアルミノボロシリケートは従来公知のゼオライト触媒に比べて高い SiO_2/B_2O_3 比を有し、微結晶でしかも高いアルカリ土類金属含有量を有するものであって、このアルカリ土類金属の少なくとも一部はイオン交換法によっては容易に他のイオンに交換されえず、そしてこの高いアルカリ土類金属含有量は通常のイオン交換法によっては導入されえない。

本発明のアルミノボロシリケートの製造方法の

特徴はアルミノボロシリケート前駆体製造時にアルミノボロシリケート製造用原料の一部として予めホウ素およびアルカリ土類金属塩を存在させておく点にある。

さらに本発明の低級オレフィンの製造方法はメタノールおよび/またはジメチルエーテルを気相で加熱下に上記のアルミノボロシリケートと接触させることからなる $C_2 \sim C_4$ 低級オレフィンの製造に関するものであり、 CO 及び CO_2 への分解が少なく低級オレフィンが高選択率で得られ、パラフィン、芳香族の創生が少なく触媒上へのカーボン析出が抑制され高温でも触媒活性の低下、触媒の劣化をもたらさない。

近年石油資源の供給に心配がもたれ、特に我が国では海外に依存する率が 99% を超える現状にあっては、石炭、天然ガス等の有効利用が重要な課題となっており、メタン、 CO 等から得られるメタノールからオレフィン、パラフィン、芳香族等の有機化合物の工業的合成法の確立が求められている。本発明はこの要求に応えるものである。

特開昭62-105917(4)

〔従来の技術および発明が解決しようとする問題点〕

従来、各種の結晶性アルミノシリケートが知られているが、それらの中、結晶性アルミノシリケートゼオライトは最も代表的なものである。結晶性アルミノシリケートゼオライトは天然に数多く存在すると共に、合成によっても得られ、一定の結晶構造を有し、構造内に多数の空隙及びトンネルがあり、これによりある大きさまでの分子は吸着するが、それ以上のものは排斥するという機能をもち、分子篩とも称される。空隙やトンネルによる細孔は結晶構造中で SiO_2 と Al_2O_3 が酸素を共有して結合する形態によって決まる。アルミニウムを含有する四面体の電気的陰性は通常アルカリ金属イオン、特にナトリウム及び/又はカリウムにより電気的中性に保たれている。

通常、結晶性アルミノシリケートゼオライトを製造するには、 SiO_2 、 Al_2O_3 、アルカリ金属イオンの各供給源及び水を所望の割合に混合し、常圧又は加圧下で水熱処理を行う方法が取られてい

る。また塩基として有機窒素化合物ないしは有機リン化合物を用いる方法もあり、これによりさまざまな吸着能や触媒作用を持った各種のゼオライトが合成され、近年この種のゼオライトの合成が非常に盛んである。特にモービルオイル社によるZSM系ゼオライトはテトラフルケルアンモニウム化合物、テトラフルケルオスホニウム化合物、ピロリジン、エチレンジアミン、コリン等を用いて合成され、その特異な吸着能と触媒作用が注目を集めている。そのうち、ZSM-5は5~6Åの中程度の大きさの細孔構造を有するため、直鎖状炭化水素及びわずかに枝分れした炭化水素は吸着するが、高度に分岐した炭化水素は吸着しない特性を有する。このZSM-5は通常 SiO_2 、 Al_2O_3 、アルカリ金属の各供給源、水及びテトラエーンプロピルアンモニウム化合物とからなる混合物を水熱処理することによって合成される(特開昭52-43800号公報)。

メタノール及び/又はジメチルエーテルを反応させて炭化水素を得るための研究は近年非常に盛

んに行われている。この反応に用いる触媒は一般に固体酸と呼ばれるものが使用され、各種のゼオライト、ヘテロポリ酸等について多くの特許が公開されている。特に前述のモービルオイル社によるZSM-5はメタノールを原料にして、炭素数10までのガソリン成分を主とする炭化水素を合成するのに優れており、その触媒としての寿命も比較的長く安定した活性を示す触媒であるが、エチレン、プロピレン等の低級オレフィンの選択率が低い。一方、同じくZSM-34は、同じ反応で、低級オレフィンを製造するための触媒として高いエチレン、プロピレンへの選択性を有するものの、高炭でカーボン生成による劣化が急激に起こり、実用的でない。

したがって、高温でのカーボン生成による活性劣化が抑制され、触媒寿命が長く、かつ低級オレフィンの選択性にすぐれた触媒は得られていないのが現状である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は上記従来の問題点を解決するため鋭

意研究を重ねた。その結果、シリカ源、アルミナ源、アルカリ金属源を含有する混合物の水熱合成時にホウ素およびアルカリ土類金属塩を予め添加することにより、通常のイオン交換では達成されない多量のアルカリ土類金属を含有し、しかもホウ素で骨格置換した特定のX線回折パターンを有する新規な構造の微結晶ゼオライトが得られ、かつこの微結晶ゼオライトが上記従来の問題点を解消するものであることを示出した。

すなわち、従来より、結晶性アルミノシリケートをアルカリ土類金属イオンで修飾することは広く知られており、通常はプロトン(H^+)型の結晶性アルミノシリケートにアルカリ土類金属イオンをイオン交換により担持する方法が用いられる。

しかしながら、このイオン交換法では、アルカリ土類金属イオンを多量に担持せしめるのは困難であり、また多大な労力を要し、経済的でない。

ところが意外なことに、本発明者は結晶性アルミノシリケートの合成時にホウ素およびアルカリ土類金属塩を添加することにより極めて容易に

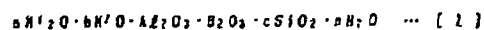
特開昭62-105917(5)

多量のアルカリ土類金属を含有させることができ、またアルミニウムに対して等重的量以上にアルカリ土類金属イオンを含有させること、そしてさらにはこのようにして得られる微結晶ゼオライト触媒がメタノールおよび/またはジメチルエーテルの転化反応においてエチレンやプロピレン等のC₂~C₄低級オレフィンの選択的生成とカーボン生成の抑制、したがって触媒活性の持続性に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

従来結晶性アルミノシリケートの製造にあたって製造原料中にアルカリ土類金属塩を共存させると、結晶格子の配列が乱れ、結晶の成長が妨げられ非晶質の製品ができやすいので避けられてきた。しかしながら、本発明者の研究によれば、結晶化調整剤としてテトラプロピルアンモニウム化合物を用い、ZSM-5 型結晶性アルミノシリケートを製造する際に、従来採用されていたよりも高いSiO₂/Al₂O₃比を採用することによって、アルミノシリケート結晶製造用原料中に予め多量のホウ

素およびアルカリ土類金属塩を共存させても何等の反降なく結晶性アルミノシリケートを得ることができ、しかもこの結晶性アルミノシリケートが予開せざる優れた触媒活性を示すことを見出したものである。

すなわち本発明は第1に酸化物のモル比で表わした組成が、



(式中、M₁はアルカリ金属および/または水素原子、M₂はアルカリ土類金属、aは0~2、bは0.1~100、cは12~3000、nは0~30である。)

で表わされ、かつ下記の第1表に示されるX線回折パターンを有することを特徴とするアルカリ土類金属含有アルミノシリケートを提供するものである。

また本発明は第2にSiO₂/Al₂O₃モル比が12~3000、SiO₂/B₂O₃モル比が1~1000、OH-/SiO₂モル比が0.02~10、H₂O/SiO₂モル比が1~2000、テトラプロピルアンモニウム化合物/SiO₂モル比

が0.01~3、アルカリ土類金属/Al₂O₃原子比が0.01~300の組成を満足する原料を80~250℃の温度で水熱反応させることを特徴とする。酸化物のモル比で表わした組成が、前記式[1]で表わされ、かつ下記の第1表に示されるX線回折パターンを有するアルカリ土類金属含有アルミノシリケートの製造方法を提供するものである。

さらに本発明は第3にメタノールおよび/またはジメチルエーテルを気相中で触媒と反応させて低級オレフィンを製造するにあたり、前記触媒として上記本発明の第1のアルカリ土類金属含有アルミノシリケートを用いることを特徴とする低級オレフィンの製造方法を提供するものである。

第 1 表	
格子間距離 d (Å)	相対強度
11.15 ± 0.15	強
10.91 ± 0.15	中
7.42 ± 0.10	弱
8.78 ± 0.10	"

第 1 表 (続き)	
格子間距離 d (Å)	相対強度
6.35 ± 0.10	弱
5.97 ± 0.10	"
5.87 ± 0.10	"
5.58 ± 0.10	"
5.34 ± 0.10	"
5.04 ± 0.10	"
4.58 ± 0.10	"
4.34 ± 0.10	"
4.24 ± 0.10	"
3.99 ± 0.10	"
3.84 ± 0.07	強
3.81 ± 0.07	中
3.74 ± 0.07	"
3.70 ± 0.07	"
3.65 ± 0.07	弱
3.45 ± 0.05	"
3.42 ± 0.05	"
3.30 ± 0.05	"

特開昭62-105917 (6)

第 1 表 (続き)

格子面間隔 d (Å)	相対強度
3.24 ± 0.05	弱
3.04 ± 0.05	"
2.87 ± 0.05	"
2.01 ± 0.02	"
1.99 ± 0.02	"

照射: Cu-K α ; 狭長 1.5418 Å

なお、相対強度は格子面間隔 11.15 ± 0.15 Å の強度を 100 % として、次のように決定した。

強: 70 ~ 100 %

中: 60 ~ 70 %

弱: 0 ~ 40 %

本発明の第 1 のアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートは、従来公知の 5 ~ 6 Å の細孔径を有するゼオライト触媒と X 線回折パターンにおいては近似しているが、それに比べ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比およびアルカリ土類金属/Al 比が共に高く、また触媒活性において区別されうる新規な物質であ

る。また、本発明の第 2 のアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートの製造方法は触媒製造時に、原料中にホウ素およびアルカリ土類金属塩を存在させる点で従来法と区別され、しかも得られる製品の触媒性能も従来公知のものと異なる。

本発明の第 1 におけるアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートは新規な構造の微結晶であり、様々な方法により製造することができるが、特に本発明の第 2 の方法により製造したものが好ましい。

すなわち、通常のゼオライト触媒の製造の際に用いられるシリカ源、アルミナ源およびアルカリ金属源の他に、水熱合成時にホウ素源およびアルカリ土類金属源を予め添加しておき、これを水性媒体中で水熱反応させる。この場合、水性媒体中には有機アミン類などの結晶化調整剤、とりわけテトラプロピルアンモニウム化合物を添加することが好ましい。

ここでシリカ源としては、ホウラス、シリカゾル、シリカゲルあるいはシリカ粉末が使用でき、

特に水ガラスおよびシリカゾルが好適に用いられる。次に、アルミナ源としてはアルミン酸ナトリウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミナゾル、アルミナ等が使用できるが、アルミン酸ナトリウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムが好ましい。

また、ホウ素源としてはホウ酸、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カルシウム、酸化ホウ素等が用いられる。

一方、アルカリ金属源としては、例えば水ガラス中の酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が用いられる。

さらに、アルカリ土類金属源としてはアルカリ土類金属の酢酸塩、プロピオン酸塩等の有機塩あるいは塩化物、硝酸塩等の無機塩などが用いられる。ここでアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられ、特にカルシウム、ストロンチウムが好ましく、次いでマグネシウムが好ましく、バリ

ウムは、触媒活性の発現に高濃度を必要とする傾向がある。このアルカリ土類金属源としては具体的に酢酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、塩化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、酢酸バリウム、塩化バリウム、硝酸バリウム等が挙げられ、これらを単独あるいは混合して用いれば良い。

結晶化調整剤として具体的には臭化テトラロープロピルアンモニウム、塩化テトラロープロピルアンモニウム、臭化テトラロープロピルアンモニウム、トリロープロピルアミンとロープロピルブロミドの混合物、水酸化テトラプロピルアンモニウムなどがあり、特に臭化テトラロープロピルアンモニウムが好ましい。

水熱反応を行なう反応混合物の組成は、次のような割合で調合する。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) : 10 ~ 3000、さらに好ましくは 40 ~ 1000

特開第62-105917(7)

$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ (モル比): 1~1000, さらに好ましくは1~100

OH^-/SiO_2 (モル比): 0.02~10, さらに好ましくは0.05~0.5
(但し、有機塩基からの水素イオンを除く。)

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (モル比): 1~2000, さらに好ましくは10~500

テトラプロピルアンモニウム化合物/ SiO_2 (モル比): 0.01~3, さらに好ましくは0.02~0.4

アルカリ土類金属/ Al (原子比): 0.03~300, さらに好ましくは0.4~8

上記範囲の組成を有する混合物を得るために、前述の各化合物を加え、さらに必要に応じて適宜、硫酸、塩酸、硝酸等の酸あるいはアルカリ金属の水酸化物を添加して系のpHを11以下の適当な値に調整する。

このようにして得られた混合物を、常圧下または加圧下で80~300℃、好ましくは150~180℃

で約1~200時間、好ましくは5~50時間加熱し、一般には加熱脱液して水熱反応せしめればよい。

反応生成物は伊道ないし遠心分離により分離し、水洗により余剰のイオン性物質を除去した後乾燥、焼成する。

このようにしてアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノボロシリケートが得られるが、この結晶性アルミノボロシリケートはアルカリ金属鹽化物及びアルカリ土類金属鹽化物を含んでおり、常法により、例えば塩酸や硫酸、硝酸等の無機酸や、チ酸、酢酸等の有機酸を用いてイオン交換させる

か若しくはアンモニウム化合物を用いてイオン交換させた後焼成することによって、プロトン(H⁺)で置換された水素型の結晶性アルミノボロシリケートに置換することができる。この場合、アルカリ金属はその一部又は全部がプロトン(H⁺)で容易に置換されるが、アルカリ土類金属はその一部しかプロトン(H⁺)で置換されない。

従来公知のアルカリ土類金属で置換されたアルミノシリケートは水素型又はアルカリ金属型アル

ミノシリケートにイオン交換法によりアルカリ土類金属イオンを導入したものであり、この場合には導入されたアルカリ土類金属イオンはイオン交換法によって再び水素型に変換することができ、本発明方法で得られたアルミノボロシリケートと区別しうる。換言するならば、本発明方法で得られたアルミノボロシリケート中のアルカリ土類金属の少くとも一部は従来公知のアルカリ土類金属含有アルミノシリケートに比べて強く結合している。

このようにして前記式[1]で表わされる組成であって、5~6Åの細孔徑を有し、かつ前記第1段に示されるX線回折パターンを有する本発明の第1のアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートが得られる。

このものは、 γ -ヘキサンあるいは3-メチルペンタンの如き直鎖または僅かに分岐したパラフィンに吸着するが、2,2-ジメチルブタンは吸着せず、通常のZSM-5型ゼオライトとほぼ同様の5~6Å程度の細孔徑および吸着容量である。

本発明方法で得られた上記の結晶性アルミノボロシリケートをメタノール及び/又はジメチルエーテルから低級オレフィンに製造する触媒として使用するには、アルカリ金属の全部若しくは大部分及びアルカリ土類金属の一部をプロトン(H⁺)で置換した水素型とするのが通常である。

この交換は公知のイオン交換技術を利用してアンモニウム化合物の水溶液、例えば塩化アンモニウム水溶液で処理してアルカリ金属イオンをアンモニウムイオンで交換し、しかる後焼成によってアンモニアを追い出すことにより、あるいは硫酸塩化水素水溶液等で処理することによりプロトン型に変換することも可能である。アンモニウム水溶液又は塩化水素水溶液で処理した後、充分水洗を行い、乾燥し、焼成する。この焼成は例えば300~700℃の温度で1~100時間処理することによって達成される。

前述したように、ここでアルカリ金属イオンはその一部又は全部がプロトン(H⁺)に変換されるが、アルカリ土類金属イオンは結晶内に残存して

特開昭62-105917(B)

おり、その触媒性能に極めて特徴的な効果を及ぼしており、公知のイオン交換法によりアルカリ土類金属を担持した場合とは異っている。

次にこのようにして得られた本発明の第1のアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートを触媒として用いてメタノールおよび/またはジメチルエーテルから低級オレフィンを製造する本発明の第3について述べる。

ここで上記本発明の第1のアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートを触媒として用いる場合、そのままの形で使用してもよく、あるいは期望により適当な担体、例えば粘土、カオリン、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ等と混合し、成型して用いることもできる。

なお、本発明の第1のアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートは、オレフィンの製造のみならず、分解、異性化、アルキル化、重合等の触媒として利用することもできる。

メタノールおよび/またはジメチルエーテルの転化反応は、これら原料をガスとして供給し、固

体である触媒と充分接触させ得るものであればどんな反応形式でもよく、固定床反応方式、流動床反応方式、移動床反応方式等があげられる。

反応は広い範囲の条件で行なうことができる。例えば反応温度300～650℃、重量時間空間速度0.1～20hr⁻¹、好ましくは1～10hr⁻¹、全圧力0.1～100気圧、好ましくは0.5～10気圧の条件下で行なうことができる。原料は水蒸気あるいは不活性ガス、例えば窒素、アルゴン等希釈して触媒上に供給することも可能である。

本発明の第3の方法において、生成物の配列は水蒸気、炭化水素、未反応原料から成り、反応条件を適当に設定することにより炭化水素中のエチレン、プロピレン等の低級オレフィンの割合を高めることができる。水蒸気および炭化水素生成物は公知の方法によって互いに分離、精製される。

本発明の第3の低級オレフィンの製造方法においては、メタノールもジメチルエーテルも共に出発原料であるので選択率の計算にあたってはメタノールから生じたジメチルエーテルは未反応原料

とみなして良い。

本発明方法であるメタノール及び/又はジメチルエーテルからの低級オレフィンの合成反応は発熱反応であり、反応系の温度は自然に上昇するので、反応を高温で行わせることに特にエネルギー消費の面で問題はなく、むしろ反応系の温度制御が低温に保つより容易であり、且つ反応速度が増大するので小さい反応器を採用しうる利点もある。しかしながら、反応器の材質、例えばステンレス鋼の面で850℃以上の高温の採用は問題があり、更に850℃以上の高温では反応系中に存在する水蒸気に基づく触媒結晶の腐蝕の問題も考えらるので実際に採用される反応温度の上限は850℃程度に制限される。

本発明のアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートにおいて、ホウ素イオンはアルミニウムイオンと同様に、ゼオライトの主要骨格成分であるケイ素の一部と置換している。このことは以下のX線回折、IR、昇温脱離の測定および高角度ブラッグ分析によるホウ素の定量分析から証明する

ことができる。

まず、このことは本発明のアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートについて、ケイ素がアルミニウムイオンだけでなく、それよりもイオン半径の小さなホウ素イオンで置換されていることに起因する(804)面の面間隔の狭まりによって確認される。

すなわち、試料としてモービル社の特許(例えば、特許第1,402,981号明細書の実施例3)に従って、SiO₂/Al₂O₃モル比を変えて調製したZSM-5を用い、これらの試料に内部標準として用いる38.89%のケイ素を充分混合し、この混合物のX線回折ピーク、特に(804)面に基く2θが45.0度付近のピークを、ケイ素の(220)面のピーク2θ=47.3度と対比させながら正確に読み取る。(804)面に基くピーク位置をSiO₂/Al₂O₃モル比と対比させて測定した結果、ZSM-5ではケイ素よりもイオン半径の大きいアルミニウム含量が増えるに従って、すなわちSiO₂/Al₂O₃モル比が低下するにつれて、(804)面のピーク位置が低角

特開昭62-105917(9)

度にずれ、面間隔が広がっていることが確認される。

したがって、ケイ素よりもイオン半径の小さいホウ素では(804)面のピークが漸角度にずれ、逆に面間隔は狭まることが予想される。

そこで $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比100、 CaO/SiO_2 モル比0.025と同一仕込み組成で調製したカルシウム含有アルミノシリケートと、さらにこの仕込み組成に $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ モル比10でホウ酸を用いて合成した本発明のカルシウム含有アルミノボロシリケート(後記する調製例1のもの)の(804)面に基くピーク値2θを比較したところ、前者では45.02度であるが、後者のカルシウム含有アルミノボロシリケートでは45.24度と高角度にずれていることがわかった。したがって、ケイ素よりもイオン半径の小さなホウ素イオンがゼオライト骨格のケイ素と置換して面間隔をせばめていることが理解される。

④ また、この種の構造を有する結晶性シリケートの場合、ケイ素を置換する元素の量が増える

と、結晶の対称性は単斜晶系から斜方晶系に変化する。単斜晶系と斜方晶系との違いは、X線回折ピークにおいて、斜方晶系では2θが24.5度付近と28.2度付近のピークがそれぞれ1本であるのに対し、単斜晶系ではそれぞれ2本に分裂することによって識別される。本発明のカルシウム含有アルミノボロシリケート(後記する調製例9のもの)では、ホウ素を用いずに同一仕込み組成で合成した高シリカ・カルシウム含有アルミノシリケートが単斜晶系を示すのに対し、斜方晶系を示した。このことより、ホウ素イオンがアルミニウムイオンと同様にケイ素の一部と置換していることが理解される。

⑤ さらにゼオライト骨格のケイ素の一部がホウ素で置換されると結晶点に対応する低減側の NH_3 吸着量が増加する。本発明のカルシウム含有アルミノボロシリケート(後記する調製例5のもの)の100℃での NH_3 吸着量は第3図に示した如く、0.71g/gである。一方、ホウ素を用いずに同一仕込み組成で合成したカルシウム含有アルミノ

シリケートの100℃での NH_3 吸着量は0.50g/gである。したがって、本発明のカルシウム含有アルミノボロシリケートによれば第3図から明らかに結晶点に対応する低減側の NH_3 吸着量が増加しており、前述のX線回折結果と併せて、骨格置換されたホウ素によるものであることが判る。

⑥ また、ホウ素の存在は後記第4表に示される如く高周波プラズマ分析結果よりも明らかである。

次に本発明のアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートの吸着性について調べると、ヘキサン気体中、n-ヘキサンあるいは3-メチルペンタンの如き直鎖または僅かに分岐したパラフィンが吸着するが、2,2-ジメチルブタンは吸着しないという特異な形状選択性を有する。

したがって、本発明のアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートはエリオナイトやオフレイトのような小孔性ゼオライトと、ファージャサイト型のXおよびY型のような大孔性ゼオライトの中間の細孔性を有する新規ゼオライトと考えら

れる。

[発明の効果]

本発明の第1のアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートは、通常のイオン交換では達成されない多量のアルカリ土類金属を含有し、しかもホウ素で骨格置換した全く新規な構造の微結晶ゼオライトである。このものは触媒をはじめ吸着剤など種々の用途に用いることができる。

本発明の第2によればこのようなアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートを効率よく製造することができる。

また、このようにして得られる本発明の第1のアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートは熱安定性に優れており、800℃程度の熱処理においてもその構造に変化はない。それ故、炭化触媒としての前処理や再生の際にも極めて好都合である。

しかも、本発明の第1のアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートを触媒として用いる本発明の第3によれば、高温での触媒上へのカーボン

特開昭62-105917 (10)

生成およびCO、CH₄への分解が抑制され、メタノールおよび/またはジメチルエーテルから長期安定した状態にて高選択率、高収率でエチレン、プロピレン等の低級オレフィンを製造することができる。

したがって、本発明は石油精製、石油化学工業の分野において幅広く、かつ有効に利用される。

【実施例】

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらに限定されるものではない。

調製例 1

臭化テトラ-*n*-プロピルアンモニウム (TPABr) 8.11g、硝酸アルミニウム9水和物2.28g、ホウ酸8.77gおよび水酸化ナトリウム1.71gを順次、水170gに溶解し、次に、水ガラス (SiO₂ 30~31%, Na₂O 0.37~0.48%, 触媒化触媒型コロイダルシリカ Cataloid SI-30) 80gを加え、充分攪拌して水性ゲル混合物を得た。なお、原料の仕込み組成を第3表に示した。

に示した量にしたこと以外は調製例1と同様にしてアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケートを得た。得られたNa型ゼオライトのX線回折パターンは第2表とほぼ同様のものであった。

なお、調製例7~9、12~14について水素型変換は塩酸を用いて行なった。すなわち、Na型ゼオライト1gに対して0.6規定の塩酸水溶液を13mlの割合で混合し、室温で24時間処理した。

調製例2~4、8、9、12~14で得られた水素型アルミノボロシリケートのBET比表面積および蛍光X線法による分析結果を第4表に示す。また、典型的な例として調製例2で得られたアルミノボロシリケートの走査電子顕微鏡写真を第2図に示す。結品の大きさは0.3μm程度と微結晶ゼオライトであることが理解される。さらに、調製例5で得られたアルミノボロシリケートのNH₃昇温脱離曲線を第3図(a)に示す。また比較のため調製例5において、ホウ酸を用いず、同一仕込み組成で合成したカルシウム含有アルミノシリケートのNH₃昇温脱離曲線を第3図(b)に示す。

次に、この水性ゲル混合物を300mlのオートクレーブに仕込み、自己圧下180℃で16時間、500rpmで攪拌しながら水熱処理した。反応生成物は遠心分離器を用いて固体成分と溶液部に分け、固体成分は充分水洗を施し、更に120℃で約7時間乾燥した。

次に、空气中500℃で約5時間処理した後、この焼成済のNa型ゼオライト1gに対して5%塩化アンモニウム水溶液を13mlの割合で混合し、室温で1時間攪拌した。その後室温で充分水洗した後、120℃で乾燥し、次いで500℃で約3時間空气中で焼成を行ない、水素型に変換してH型のカルシウム含有アルミノボロシリケートを得た。得られたアルミノボロシリケートは約0.2μmと微結晶であった。この水素型アルミノボロシリケート

のBET比表面積および蛍光X線法による分析結果を第4表に示す。また、Na型のX線回折パターンを第2表および第1図に示す。

調製例2~9、12~14

調製例1において、原料の仕込み組成を第3表

調製例 10、11

調製例1において、オートクレーブの代りに500mlの石英製容器を用い、常圧下で攪拌しながら原料の仕込み組成を第3表に示した量にしたこと以外は調製例1と同様にしてカルシウム含有アルミノボロシリケートを得た。得られたNa型ゼオライトのX線回折パターンは第2表とほぼ同様のものであった。

なお、調製例11についての水素型変換は0.6規定の塩酸水溶液を用いて行なった。また、得られた水素型ゼオライトのBET比表面積および蛍光X線法による分析結果を第4表に示す。

調製例 15

調製例7において、ホウ酸および酢酸カルシウムを加えず、原料の仕込み組成を第3表に示した量にしたこと以外は調製例7と同様にして水素型のZSM-5を得た。得られたZSM-5のBET比表面積および蛍光X線法による分析結果を第4表に示す。

調製例 18

特開昭62-105917 (11)

調製例 7 において、ホウ酸および酢酸カルシウムを加えず、原料の仕込み組成を第 3 表に示した量にしたこと以外は調製例 7 と同様にして水溶液型の ZSM-5 を得た。

次に、常法によりカルシウムイオンでイオン交換を行なった。すなわち上記 ZSM-5 5 g に対し 1 N の CaCl_2 溶液を初回に 40 ml 加え、連続コンデンサーを装着して 80℃ に調節したオイルバス中で攪拌を行なった。約 3 時間ごとにデカンテーションにより交換液を除き、新しい交換液を 30 ml 加えた。この操作を 20 回繰り返した後、 Ca^{2+} イオンが認められなくなるまでよく水洗、伊通し、乾燥後 500℃ で 3 時間焼成を行なってカルシウム交換 ZSM-5 を得た。カルシウムのイオン交換率は原子吸光法による分析結果より 45% であった。

調製例 17

調製例 7 において、ホウ酸および酢酸カルシウムを加えず、原料の仕込み組成を第 3 表に示した量にしたこと以外は調製例 7 と同様にして水溶液型の ZSM-5 を得た。

次に、特開昭 58-133223 号のモービル社特許を参考にしてカルシウム変性を行なった。すなわち酢酸カルシウム 4.5 g を水 20 ml に溶解した液に上記 ZSM-5 6 g を加え、連続コンデンサーを装着して 80℃ に調節したオイルバス中で 4 時間攪拌を行なった。水洗、乾燥後 500℃ で 3 時間焼成を行なってカルシウム変性 ZSM-5 を得た。得られたカルシウム変性 ZSM-5 の BET 比表面積および蛍光 X 線法による分析結果を第 4 表に示す。

実施例 1 ~ 14、比較例 1 ~ 3

調製例 1 ~ 17 で得られたゼオライト粉末を圧力 400 kg/cm² で打錠し、これを粉砕して 12 ~ 14 マッシュにそろえたものを 2 cc を内径 10 mm の石英製の反応管に充填した。次いで流注ノールを 4 ml/hr の速度で気化器に送り、40 ml/min で送られてくる内部標準ガスであるアルゴンガスと混合してほぼ常圧で反応管に送り、320 ~ 600℃ で反応を行なった。反応は 320℃ で開始し、2 時間ごとに段階的に 600℃ まで昇温していく方法により行なった。

また、生成物の分析はガスクロマトグラフを用いて行なった。結果を第 5 表に示す。更に、実施例 2、4、5、7、8、9、10、12、13、14 および比較例 1、2 で得られた結果の詳細を第 8 表 ~ 第 17 表にそれぞれ示す。

第 5 表 ~ 第 17 表より、本発明の方法で得られたアルカリ土類金属含有アルミノポロシリケートが比較例のゼオライト結晶に比べ、高いエチレン+プロピレン収率を与えること及び高温領域でも劣化せず高い触媒活性を維持し、 CO 、 CO_2 及びメタンへの分解が少なく、また、カーボン生成の原因と考えられる芳香族の調生が少なく、触媒上へのカーボン析出を抑制していることが理解される。

第 2 表	
格子面間隔 d (Å)	相対強度*
11.08	100
8.85	88.3
7.42	2.5
6.88	7.1

第 2 表 (続き)	
格子面間隔 d (Å)	相対強度*
6.81	14.7
5.85	19.8
5.68	11.8
5.53	14.3
5.33	4.0
5.00	7.9
4.58	6.0
4.34	9.5
4.24	11.9
3.97	8.7
3.83	81.0
3.79	43.7
3.63	23.5
3.45	7.5
3.43	8.7
3.28	9.9
3.23	5.2
3.03	7.8

特開昭62-105917(12)

第 2 表 (続き)

格子面間隔 d (Å)	相対強度 [*]
2.67	12.7
2.00	7.1
1.98	7.1

照射: Cu-K α ; 波長: 1.5418 Å

* $d = 11.08$ (Å) に相当する強度を 100 とした際の相対強度

第 3 表

No.	Cataloid Si-38 (g)	$\text{Ag}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (g)	H_2BO_3 (g)	NaOH (g)	TPAB $_2$ (g)	アルカリ土類金属塩		水 (g)	温度 (°C)	時間 (hr)
						種類	(g)			
例 1	80	2.20	3.77	1.71	8.11	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.34	170	160	16
" 2	"	"	1.88	"	"	"	"	"	"	"
" 3	"	"	0.94	"	"	"	"	"	"	"
" 4	"	"	0.47	"	"	"	"	"	"	"
" 5	"	1.14	1.88	1.32	"	"	"	"	"	"
" 6	120	2.20	3.78	4.86	"	"	2.88	137	"	"
" 7	80	1.14	1.88	1.33	"	"	1.34	170	"	"
" 8	120	"	3.78	4.86	"	"	2.88	137	"	"
" 9	60	0.23	1.88	0.87	"	"	1.34	170	"	"
" 10	"	2.20	"	2.88	"	"	"	"	100	160
" 11	"	"	0.94	1.71	"	"	"	"	"	336
" 12	120	4.56	3.75	4.47	"	$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	3.28	137	160	16
" 13	"	2.20	"	4.86	"	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.27	"	"	"
" 14	"	4.56	"	4.47	"	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1.63	"	"	"
" 15	60	1.14	—	1.38	"	—	—	170	"	"
" 16	"	0.75	—	1.20	"	—	—	"	"	"
" 17	"	2.78	—	1.81	"	—	—	"	"	"

特開第62-105917 (13)

表 4

例 番 号	比表面積 (m^2/g)	分 析 値				H/A \bar{A}	MO
		SiO $_2$ /Al $_2$ O $_3$ (モル比)	B $_2$ O $_3$ (wt%)	MO $^{2+}$ (wt%)	Na $_2$ O (wt%)		
調整例 1	307.6	98.2	0.20	0.54	trace	0.44	CaO
" 2	342.1	100.8	0.13	0.87	"	0.84	"
" 3	339.9	99.1	0.26	1.03	"	0.82	"
" 4	308.7	104.4	0.17	0.89	"	0.79	"
" 5	320.3	104.2	0.18	0.39	"	0.53	"
" 8	322.8	378.9	0.26	0.54	"	1.07	"
" 10	326.2	113.3	0.14	0.84	"	0.68	"
" 11	333.8	120.8	0.12	0.51	"	0.52	"
" 12	300.7	103.5	0.22	2.14	"	1.25	SrO
" 13	345.5	105.1	0.16	0.21	"	0.53	MgO
" 14	327.0	101.0	0.13	1.21	"	0.29	BaO
" 15	304.1	196.5	0	0	"	0	—
" 17	339.8	81.8	0	0.12	"	0.08	CaO

* アルカリ土類金属の酸化物を示す。

表 5

例 番 号	使用酸度	仕 込 み モ ル 比				反応温度 ($^{\circ}C$)	有効転化率 (%)	選 択 率 (%)				
		SiO $_2$ /Al $_2$ O $_3$	SiO $_2$ /B $_2$ O $_3$	M	MO/SiO $_2$			エチレン	プロピレン	ブテン	C $_2$ =C $_3^{F4}$	C $_2$ =C $_3^{F5}$
実施例 1	調整例 1	100	10	Ca	0.025	538	100	19.9	40.2	18.1	40.1	78.2
" 2	" 2	100	20	"	"	548 598	100 100	18.6 21.0	42.8 41.0	18.8 14.5	59.5 82.8	78.3 77.1
" 3	" 3	100	40	"	"	538 598	100 100	18.3 21.1	43.7 41.5	19.9 14.4	60.8 82.6	78.9 77.0
" 4	" 4	100	80	"	"	538 598	100 100	17.3 23.0	44.0 42.1	19.7 14.4	61.3 65.1	81.0 78.5
" 5	" 5	200	20	"	"	668 597	100 100	14.0 18.7	45.2 44.7	21.3 17.6	59.2 63.4	80.5 81.0
" 6	" 6	200	20	"	"	558 598	100 100	17.3 20.2	43.4 41.7	17.8 11.7	60.7 61.8	78.8 73.6
" 7	" 7	200	20	"	"	568 598	100 100	15.1 19.7	45.3 44.8	19.5 16.8	60.4 64.5	79.9 81.3
" 8	" 8	400	20	"	"	588	100	15.8	40.5	17.4	60.4	77.6
" 9	" 9	1000	20	"	"	588	100	10.7	43.7	18.6	54.4	73.0
" 10	" 10	100	20	"	"	538 587	100 100	18.3 23.4	43.1 41.9	15.0 13.3	61.4 65.3	80.4 79.2
" 11	" 11	100	40	"	"	558	100	18.1	43.5	17.7	61.8	79.3
" 12	" 12	100	20	Sr	"	558 598	100 100	8.9 13.5	43.7 42.1	18.2 16.8	53.8 55.8	72.8 72.4
" 13	" 13	200	20	Ni	"	538	100	13.7	32.3	14.8	48.0	66.8
" 14	" 14	100	20	Ba	0.007	538	100	15.4	31.5	13.7	46.9	60.5
比較例 1	" 15	200	—	—	—	500 558	100 18.5	14.9 5.0	26.5 2.8	11.4 0.4	44.4 7.6	55.8 6.0
" 2	" 16	300	—	Ca	イオン交換法	580 540	100 95.0	12.7 11.7	39.8 29.2	17.6 8.8	48.5 40.9	67.1 49.7
" 3	" 17	80	—	"	"	538 588	100 89.8	13.8 7.3	18.1 7.2	10.1 1.5	31.3 14.5	42.0 15.8

特開昭 62-105917 (14)

- *1 アルカリ土類金属の触媒物を示す。
- *2 ジメチルエーテルを炭反応原料とみなした転化率を示す。
- *3 ジメチルエーテルを炭反応原料とみなし、それ以外の全生成物に対するカーボンの選択率を示す。
- *4 エチレン、プロピレンの選択率の合計
- *5 エチレン、プロピレン、ブテンの選択率の合計

第 6 表 (実施例 2) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)					
		438	498	538	548	558	598
メタノール転化率 (%)		91.5	100	100	100	100	100
有効転化率 (%)		83.8	100	100	100	100	100
選 択 率 (%)	CO + CO ₂	0	0	0.02	0.04	0.18	0.78
	CH ₄	0.35	0.41	0.72	0.89	0.99	2.29
	C ₂ H ₄	1.80	10.01	15.29	16.83	17.21	21.58
	C ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0
	C ₃ H ₆	29.01	39.43	42.21	42.89	42.61	46.87
	C ₃ H ₈	0.39	1.68	1.05	1.02	0.89	8.81
	C ₄ H ₈	17.41	22.81	18.45	18.75	17.74	18.53
	i-C ₄ +n-C ₄	2.78	1.83	1.37	1.22	1.10	0.79
	C ₅ H ₁₀	10.88	8.11	5.21	4.64	4.07	2.28
	C ₅ H ₁₂	0	0	0	0	0	0
	H ₂	1.87	2.55	4.18	4.88	5.58	8.93
	その他	35.30	13.68	10.50	8.84	8.76	6.12
	C ₂ +C ₃	38.91	48.44	57.50	58.52	58.82	62.55
	C ₂ +C ₃ +C ₄	48.32	72.25	78.85	78.27	77.36	77.08

特開昭62-105917 (15)

第 7 表 (実施例4) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)					
		440	468	538	548	558	588
メタノール転化率 (%)		85.5	100	100	100	100	100
有効転化率 (%)		82.3	100	100	100	100	100
選 択 率 (%)	CO + CO ₂	0	0	0	0	0.12	0.77
	CH ₄	0.41	0.37	0.67	0.81	0.98	2.32
	C ₂ H ₄	2.21	11.27	17.28	18.21	19.07	22.88
	C ₂ H ₆	0	0	0	0	0.39	0.81
	C ₃ H ₆	29.08	40.61	43.86	43.89	43.41	42.11
	C ₃ H ₈	0.31	1.16	1.17	1.14	1.08	0.93
	C ₄ H ₈	17.20	22.88	13.72	18.75	17.62	14.35
	i-C ₄ +nC ₄	2.43	1.92	1.43	1.28	1.18	0.86
	C ₅ H ₁₀	11.48	7.14	6.34	3.84	1.43	0.87
	C ₅ H ₁₂	0	0.69	0.69	0.62	0.53	0.23
	B. T. X.	1.64	2.96	4.85	5.35	5.85	10.38
	その他	35.01	10.88	5.91	8.21	8.34	3.73
	C' ₂ + C' ₃	31.30	51.88	81.22	82.01	82.48	85.09
	C' ₂ +C' ₃ +C' ₄	48.58	78.76	89.94	90.76	90.19	79.44

第 8 表 (実施例5) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)					
		438	488	537	548	558	587
メタノール転化率 (%)		81.3	100	100	100	100	100
有効転化率 (%)		0.2	100	100	100	100	100
選 択 率 (%)	CO + CO ₂		0	0	0	0	6.20
	CH ₄		0.64	0.62	0.98	0.72	1.68
	C ₂ H ₄		5.78	10.79	12.34	14.62	18.76
	C ₂ H ₆		0	0	0	0	0
	C ₃ H ₆		39.91	43.72	44.45	45.18	44.89
	C ₃ H ₈		6.68	0.83	0.85	0.85	0.78
	C ₄ H ₈		23.04	22.71	22.04	21.28	17.58
	i-C ₄ +nC ₄		1.93	1.44	1.29	1.17	0.88
	C ₅ H ₁₀		11.64	7.65	6.83	5.88	1.38
	C ₅ H ₁₂		0	0	0	0	0
	B. T. X.		2.16	2.92	3.13	3.62	6.89
	その他		14.23	9.33	8.58	7.53	7.23
	C' ₂ + C' ₃		46.69	54.51	56.79	59.29	83.42
	C' ₂ +C' ₃ +C' ₄		68.73	77.22	78.83	80.46	81.09

特開昭62-105917 (16)

第 9 表 (実施例 7) 反応温度と選択性

		反 応 温 度 (°C)					
		440	489	538	548	558	598
メタノール転化率 (%)		81.4	100	100	100	100	100
有効転化率 (%)		4.0	100	100	100	100	100
選 択 率 (%)	CO + CO ₂		0	0	0	0	0.27
	CH ₄		0.87	0.57	0.58	0.67	1.16
	C ₂ H ₆		3.58	11.92	13.89	15.12	19.71
	C ₂ H ₄		0	0	0	0	0
	C ₃ H ₈		37.37	44.33	45.02	45.28	44.78
	C ₃ H ₆		0.35	0.67	0.70	0.70	0.63
	C ₄ H ₁₀		19.63	20.85	20.25	19.50	16.77
	i-C ₄ +nC ₄		1.48	1.12	0.98	0.82	0.74
	C ₅ H ₁₂		12.02	6.38	5.48	4.65	2.57
	C ₅ H ₁₀		0.12	0.10	0.09	0.08	0
	B.T.X.		1.32	2.35	2.48	2.98	5.85
	その他		22.87	11.70	10.75	10.10	7.74
	C ₇ +C ₈		40.93	58.25	58.71	60.41	64.49
	C ₇ +C ₈ +C ₉		80.58	77.10	78.96	79.91	81.28

第 10 表 (実施例 8) 反応温度と選択性

		反 応 温 度 (°C)					
		440	499	538	548	558	598
メタノール転化率 (%)		82.8	100	100	100	100	100
有効転化率 (%)		5.8	100	100	100	100	100
選 択 率 (%)	CO + CO ₂	1.63	0	0	0	0.04	0.10
	CH ₄	2.46	0.88	1.11	1.08	1.05	1.70
	C ₂ H ₆	0	3.05	8.14	9.91	11.28	15.75
	C ₂ H ₄	0	0	0	0	0	0
	C ₃ H ₈	1.89	39.02	42.92	44.00	44.84	44.80
	C ₃ H ₆	0	0.32	0.46	0.46	0.47	0.47
	C ₄ H ₁₀	0	18.27	20.35	20.27	19.94	17.99
	i-C ₄ +nC ₄	0	1.54	1.09	0.84	0.74	0.62
	C ₅ H ₁₂	0	12.88	9.07	7.89	6.64	3.58
	C ₅ H ₁₀	0	0	0	0	0	0
	B.T.X.	0	1.24	2.33	2.72	3.03	5.82
	その他	84.22	24.82	14.60	13.03	12.24	10.02
	C ₇ +C ₈	1.88	39.07	51.06	50.91	55.82	60.35
	C ₇ +C ₈ +C ₉	1.89	58.34	71.61	74.18	75.76	77.71

特開昭 62-105917 (17)

第 11 表 (実施例 9) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)				
		488	538	548	558	588
メタノール転化率 (%)		76.1	82.8	82.5	100	100
有効転化率 (%)		7.7	35.8	83.2	100	100
選 択 率 (%)	CO + CO ₂	32.01	16.61	4.19	2.04	1.17
	CH ₄	17.53	9.19	2.57	1.55	1.82
	C ₂ H ₄	0.87	0.75	2.80	4.75	10.67
	C ₂ H ₆	0	0	0.10	0.12	0
	C ₃ H ₆	0.47	14.70	29.18	37.07	43.72
	C ₃ H ₈	0	0.12	0.19	0.28	0.33
	C ₄ H ₈	0	5.05	18.71	18.73	18.58
	i-C ₄ +n-C ₄	0	0.21	0.60	0.68	0.53
	C ₅ H ₁₀	0	8.60	13.35	13.94	6.08
	C ₅ H ₁₂	0	0	0	0	0
	B.T.X.	0	0.07	0.49	1.22	3.89
	その他	49.12	44.70	29.73	19.93	11.21
	C ₂ +C ₃	1.34	15.45	32.08	42.82	54.39
	C ₂ +C ₃ +C ₄	1.34	29.50	48.78	61.35	72.97

第 12 表 (実施例 10) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)					
		440	490	538	548	558	587
メタノール転化率 (%)		100	100	100	100	100	100
有効転化率 (%)		100	100	100	100	100	100
選 択 率 (%)	CO + CO ₂	0	0	0	0	0	0.54
	CH ₄	0.18	0.47	0.69	0.85	1.07	2.26
	C ₂ H ₄	5.94	12.10	18.34	18.08	18.84	23.44
	C ₂ H ₆	0	0	0	0.38	0.39	0.63
	C ₃ H ₆	30.37	39.98	43.05	43.32	43.48	41.87
	C ₃ H ₈	1.87	1.54	1.41	1.36	1.29	1.06
	C ₄ H ₈	28.59	22.54	18.99	18.11	17.39	13.86
	i-C ₄ +n-C ₄	3.82	2.18	1.48	1.38	1.20	0.87
	C ₅ H ₁₀	8.73	8.52	1.74	1.54	1.34	1.77
	C ₅ H ₁₂	0	0	0	0	0	0
	B.T.X.	2.81	3.73	5.58	6.21	6.81	11.43
	その他	13.29	10.00	8.72	7.79	7.15	2.26
	C ₂ +C ₃	36.31	53.08	61.39	62.41	63.32	85.31
	C ₂ +C ₃ +C ₄	62.81	75.57	80.38	80.52	80.85	79.17

特開昭62-105917 (18)

第 13 表 (実施例12) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)					
		439	499	539	549	559	599
メタノール転化率 (%)		81.1	100	100	100	100	100
有効転化率 (%)		32.2	100	100	100	100	100
選 択 率 (%)	CO + CO ₂	0	0.29	0.98	1.26	1.90	4.39
	CH ₄	1.11	0.87	1.41	1.75	1.59	2.49
	C ₂ H ₄	2.98	5.74	8.98	9.12	9.51	13.48
	C ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0
	C ₃ H ₆	25.97	41.23	43.52	43.49	43.71	42.07
	C ₃ H ₈	0.23	0.69	0.59	0.54	0.52	0.48
	C ₄ H ₈	12.25	22.01	20.38	19.72	18.21	18.75
	i-C ₄ +n-C ₄	1.57	1.51	1.00	0.90	0.80	0.83
	C ₅ H ₁₀	9.59	10.84	7.74	7.37	6.60	3.60
	C ₅ H ₁₂	0	0	0	0	0	0
	B.T.N.	0.99	1.93	3.38	3.99	4.45	7.78
	その他	45.90	15.39	12.08	11.94	11.30	8.40
	C ₂ +C ₃	28.05	48.97	62.50	62.81	53.82	55.55
	C ₂ +C ₃ +C ₄	40.67	68.98	72.88	72.33	72.83	72.30

第 14 表 (実施例13) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)					
		439	499	539	549	559	599
メタノール転化率 (%)		100	100	100	100	88.3	80.1
有効転化率 (%)		100	100	100	100	83.6	33.8
選 択 率 (%)	CO + CO ₂	0	0	0.22	0.98	2.81	12.88
	CH ₄	1.49	3.81	5.45	8.87	16.08	42.26
	C ₂ H ₄	8.28	12.34	13.89	11.88	7.70	2.79
	C ₂ H ₆	0	0.42	0.61	0.61	0.59	1.04
	C ₃ H ₆	22.87	30.74	32.31	30.28	17.82	2.07
	C ₃ H ₈	3.47	2.68	1.84	1.22	0.80	0
	C ₄ H ₈	20.84	17.51	14.78	12.87	6.63	0.29
	i-C ₄ +n-C ₄	5.73	2.55	1.48	0.87	0.49	0
	C ₅ H ₁₀	8.02	5.85	4.29	5.54	5.88	1.08
	C ₅ H ₁₂	0	0	0.14	0.11	0	0.28
	B.T.N.	9.22	10.72	12.98	12.96	9.79	0.29
	その他	19.11	19.38	11.39	13.93	31.72	37.03
	C ₂ +C ₃	31.15	43.08	46.90	42.22	25.32	4.86
	C ₂ +C ₃ +C ₄	51.88	60.58	60.78	55.08	42.84	5.14

特開昭 62-105917 (19)

第 15 表 (実施例 14) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)					
		440	450	530	540	550	590
メタノール転化率 (%)		100	100	100	100	100	98.5
有効転化率 (%)		100	100	100	100	100	99.9
選 択 率 (%)	CO + CO ₂	0	0.20	0.95	1.51	3.81	11.09
	CH ₄	1.35	4.03	7.54	9.18	13.77	25.30
	C ₂ H ₆	6.57	14.09	16.37	14.17	11.98	8.78
	C ₂ H ₄	0.24	0.47	0.62	0.80	0.64	0.80
	C ₃ H ₈	29.22	30.88	31.40	31.55	27.60	14.67
	C ₃ H ₆	3.77	2.99	2.09	1.52	0.67	0.32
	C ₄ H ₁₀	20.84	17.07	13.67	13.21	10.69	5.04
	i-C ₄ +n-C ₄	0.52	2.98	1.55	1.18	0.71	0.26
	C ₅ H ₁₂	6.98	5.70	3.41	3.27	3.61	4.91
	C ₅ H ₁₀	0	0.22	0.14	0.12	0.09	0
	B.T.X.	8.36	11.41	14.17	14.49	15.21	8.77
	その他	17.07	10.14	3.04	3.18	11.14	21.39
	C ₇ +C ₈	31.79	44.60	48.86	45.72	39.87	21.45
	C ₇ +C ₈ +C ₉	52.73	61.96	60.53	58.93	50.38	28.49

第 16 表 (比較例 1) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)				
		400	430	490	530	550
メタノール転化率 (%)		100	100	100	97.8	79.2
有効転化率 (%)		100	100	100	92.0	19.5
選 択 率 (%)	CO + CO ₂	0	0	0	0.39	8.27
	CH ₄	1.32	2.22	5.59	10.38	45.35
	C ₂ H ₆	8.92	10.07	14.94	12.55	4.95
	C ₂ H ₄	0.21	0.41	0.70	0.73	1.71
	C ₃ H ₈	18.88	23.32	29.45	23.18	2.84
	C ₃ H ₆	4.90	4.08	3.52	1.84	0
	C ₄ H ₁₀	12.11	13.25	11.35	7.54	0.38
	i-C ₄ +n-C ₄	9.98	6.80	2.95	1.38	0
	C ₅ H ₁₂	7.22	5.26	1.81	3.20	9.82
	C ₅ H ₁₀	0.14	0.20	0.60	2.84	0.35
	B.T.X.	14.03	13.27	15.20	14.11	0.18
	その他	19.50	14.72	10.40	21.36	35.34
	C ₇ +C ₈	23.80	33.38	44.39	35.73	7.59
	C ₇ +C ₈ +C ₉	35.71	46.64	55.74	45.21	7.87

第 17 表 (比較例 2) 反応温度と選択率

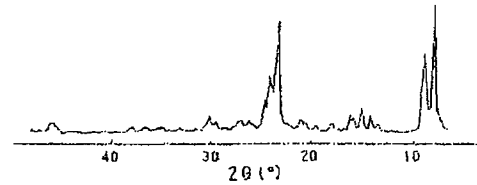
		反 応 温 度 (°C)				
		380	400	440	490	540
メタノール転化率 (%)		98.1	100	100	100	99.1
有効転化率 (%)		98.1	100	100	100	99.0
選 択 率 (%)	CO + CO ₂	0	0	0	0.06	1.51
	CH ₄	0.27	0.38	0.79	3.21	9.83
	C ₂ H ₆	8.80	6.72	8.13	12.68	11.70
	C ₂ H ₄	0.12	0.11	0.17	0.38	0.58
	C ₃ H ₈	11.18	18.30	27.63	38.75	28.20
	C ₃ H ₆	1.58	1.47	1.91	0.68	0
	C ₄ H ₁₀	13.21	17.01	18.84	17.58	8.77
	i-C ₄ +n-C ₄	10.04	8.31	6.41	2.69	1.07
	C ₅ H ₁₂	5.23	5.10	4.99	1.04	2.43
	C ₅ H ₁₀	19.28	9.93	6.05	5.14	3.29
	B.T.X.	7.54	7.31	5.60	13.43	13.76
	その他	30.74	24.28	18.78	5.07	17.88
	C ₇ +C ₈	29.93	25.02	35.78	48.44	40.90
	C ₇ +C ₈ +C ₉	34.26	42.03	55.60	67.02	49.67

特開昭62-105917 (20)

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の調製例1で得られたNa型のカルシウム含有アルミノボロシリケートのX線回折パターンであり、第2図は本発明の調製例2で得られたカルシウム含有アルミノボロシリケートの結晶構造を示す走査型電子顕微鏡写真であり、第3図(a)は本発明の調製例5で得られたカルシウム含有アルミノボロシリケートの NH_3 吸着量を示すグラフであり、第3図(b)は本発明の調製例5において、ホウ素を用いず、同一仕込み組成で合成したカルシウム含有アルミノシリケートの NH_3 吸着量を示すグラフである。

第1図



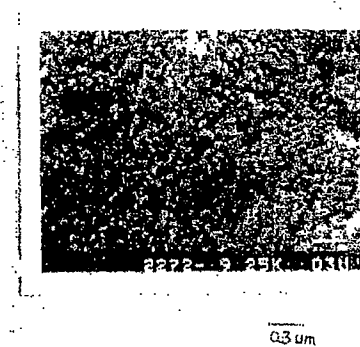
特許出願人 工業技術院長 等々力 進

指定代理人 工業技術院化学技術研究所

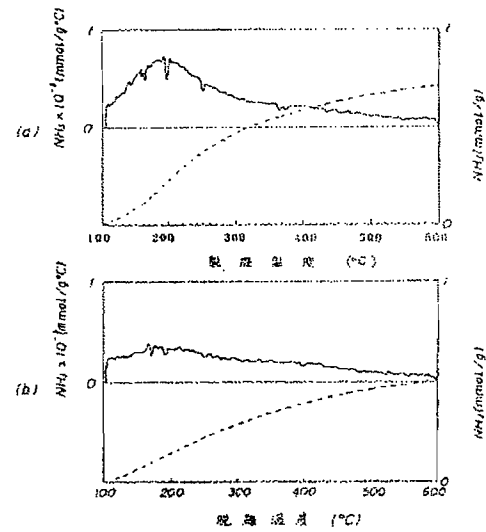
藤 田 尚



第2図



第3図



特開昭62-105917(21)

手続補正書(自発)

61化技研第364号
昭和61年3月11日

特許庁長官 宇賀重郎 殿

1. 事件の表示 昭和60年特許願第245435号
2. 発明の名称 アルカリ土類金属含有アルミノオキシケ-ート、その製造方法およびそれを融媒とする低級オレフィンの製造方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区豊田1丁目3番1号

氏名 (114) 工業技術院長 等々力 達

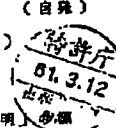
4. 指定代理人

住所 〒305 茨城県筑波郡谷町東1丁目

氏名 (0031) 工業技術院長 等々力 達



5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日 (自発)
- (発送日 昭和 年 月 日)
6. 補正により増加する発明の数 0
7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」



8. 補正の内容

本願明細書中に於いて、次の通り補正します。

- (1) 第35頁下から第8行の「ホウ酸3.77g および...」を「ホウ酸3.77g、酢酸カルシウム1.34g および...」に訂正します。
- (2) 第45頁第4表中の第2~3行の「B₂O₃ (wt%)」を「B (wt%)」に訂正します。
- (3) 第45頁第4表中の第2~3行の「MO* (wt%)」を「M (wt%)」に訂正します。